

Трегубенко Г.В., Меняйло О.В.

Аналіз поведінки водню при кристалізації вторинних алюмінієвих сплавів

Tregubenko G., Meniailo E.

Analysis of hydrogen behavior by crystallization of secondary aluminum alloy

Мета. Дослідити поведінку водню при кристалізації вторинних алюмінієвих сплавів.

Методика. Виконано моделювання процесу поведінки водню при кристалізації вторинних алюмінієвих сплавів.

Результати. Виконано аналіз поведінки водню при затвердінні відливок із вторинних алюмінієвих сплавів. Отримані вирази для розрахунку поточних значень у процесі кристалізації вторинних алюмінієвих сплавів концентрацій водню в примежовому дифузному шарі, на фронті кристалізації, в об'ємі розплаву, який залишився і ефективного коефіцієнту розподілення водню.

Наукова новизна. Уперше отримана математична модель для прогнозування поведінки водню в процесі затвердіння вторинних алюмінієвих сплавів.

Практична значущість. Результати роботи можна застосовувати на практиці з метою оптимізації технологічного процесу і більш ефективного використання дорогоцінного обладнання для отримання якісних відливок із вторинних алюмінієвих сплавів.

Ключові слова: алюміній, вторинні алюмінієві сплави, затвердіння, водень, фронт кристалізації, коефіцієнт розподілу, примежований дифузійний шар.

Purpose. To investigate the behavior of hydrogen by crystallization of secondary aluminum alloy.

Methodology. There was conducted the process modeling of hydrogen by crystallization of secondary aluminum alloy.

Findings. There was conducted an analysis of hydrogen behavior by indurating secondary aluminum alloy castings. There were obtained expressions for calculation of the current value in the process of secondary aluminum alloy crystallization of the hydrogen density in the boundary diffused layer, on the crystallization front, in the volume of the remaining melt, and the effective hydrogen distribution coefficient.

Originality. For the first time, there was obtained an arithmetic model for the forecasting of hydrogen behavior by indurating secondary aluminum alloy castings.

Practical value. The results of the study can be implemented with the purpose of the flow optimization process and the more efficient use of expensive equipment for getting high-quality secondary aluminum alloy castings.

Keywords: aluminum, secondary aluminum alloys, indurating, hydrogen, crystallization front, distribution coefficient, boundary diffusion layer.

Вступ. Алюміній є одним із важливих металів як для економіки України, так і для інших країн. Наразі в світі виготовляється ~ 50 млн. тон алюмінію на рік, у т.р. ~ 10 млн. тон вторинних алюмінієвих сплавів. За об'ємами споживання алюмінію і його сплавів він поступається місцем тільки сталі. Алюміній використовується практично у всіх галузях людської діяльності. Тому актуальним завданням є отримання якісних металовиробів із алюмінію і його сплавів.

Аналіз закономірностей взаємодії газів з алюмінієм і його сплавами дозволяє підвести підсумок, що переважна частина дефектів при їх виготовленні тою чи іншою мірою пов'язана з газами. При цьому, основний негативний вплив на якість виробів із алюмінію і його сплавів надає водень, склад якого в металі складає 80 – 90 % від загального об'єму газів.

Аналіз літературних даних і постановка проблеми. Основний вплив на процес утворення газової пористості здійснює водень, який виділяється при кристалізації, що пов'язано з різкою скачкоподібною зміною його розчинності з

0,69 (розплав) до 0,036 см³/100 г (тверда фаза). Тому кристали, які ростуть складають набагато менше водню, надлишок якого виділяється в рідку фазу, що залишається [1].

У реальних промислових умовах при плавленні алюмінію і його сплавів уміст водню в розплаві ($[H]_0$) значно перевищує його розчинність при температурі солідус ($[H]_{ms}$) [2], тому для запобігання шкідливого впливу газів на якість виробів необхідно проведення ряду технологічних заходів [3]. Наприклад, застосування напів- чи безперервного лиття для отримання злитків із алюмінію чи його деформуючих сплавів, у яких груба газова пористість – відносно рідкісне явище. Що ж стосується виробництва відливок із вторинних алюмінієвих ливарних сплавів, то для зниження газової пористості застосовують різноманітні види рафінування, тиск на метал після його заливки у форму, прискорення процесу затвердіння, посилене живлення відливок і забезпечення направлення їх затвердіння [3, 4]. Однак для проведення цих досить дорогих технологічних заходів необ-

хідно знати які фактори і як впливають на поведінку водню при кристалізації вторинних алюмінієвих сплавів. У наш час недостатньо повно розроблені теоретичні основи цього процесу, що приводить до значного удорожчання виробництва за рахунок не оптимального використання дорогого обладнання (збільшує час рафінування, використовуються завищений тиск чи швидкості охолодження і т.п.).

Мета і завдання дослідження. Метою роботи є дослідження поведінки водню при кристалізації вторинних алюмінієвих сплавів.

Для досягнення поставленої мети були визначені наступні задачі:

1. Отримання простих і зручних для практичного застосування виразів для розрахунку поточних значень у процесі затвердження вторинних алюмінієвих сплавів концентрації водню у примежовому дифузному шарі, на фронті кристалізації, в об'ємі залишеного розплаву і ефективного коефіцієнта розподілу водню.

2. Виконати повний аналіз поведінки водню на фронті кристалізації при затвердінні відливок із вторинних алюмінієвих сплавів і визначити товщину примежового дифузного шару, коефіцієнт масоперенесення водню, критерій Стентона.

Матеріали і методи дослідження. У якості матеріалів досліджень використовувались вторинні алюмінієві сплави. Методика проведення досліджень базувалась на моделюванні процесу поведінки водню при кристалізації вторинних алюмінієвих сплавів.

Результати дослідження. Відомо [5], що при затвердінні алюмінієвого розплаву, який має

$[H]_0 > [H]_{me}$, унаслідок виборної кристалізації першорядно утворююча тверда фаза має концентрацію $\frac{[H]_{me}}{[H]_{жс}} [H]_0$, (де $[H]_{жс}$ - розчинність водню

в рідкому металі) і на міжфазній межі з'являються "зайві" атоми водню. Звичайно, близько межі розділу фаз існує примежований дифузійний шар, у якому перенесення залишку водню від зростаючої твердої фази в рідку здійснюється винятково шляхом молекулярної дифузії. Якщо швидкість дифузії водню через примежовий шар у рідкій фазі буде менше швидкості просування фронту кристалізації, то це призведе до виникнення перед ним шару рідини із вмістом водню більш високим, ніж $[H]_0$. Тоді наступний закристалізований шар буде мати більш високу концентрацію водню. Вміст водню в твердій фазі $[H]_s$ буде збільшуватися до тих пір, доки не буде досягнуто, як мінімум, значення розчинності газу при температурі ліквідус і потім при дотриманні зовнішніх умов буде залишатися постійним (крива ABC на рис. 1, а). При цьому концентрація водню у рідкій фазі буде збільшуватися тільки на фронті кристалізації, без надходження додаткових атомів водню в об'єм розплаву, доки не встановиться стаціонарний режим, коли кількість водню, накопичуваного в розплаві біля фронту затвердіння в одиницю часу, буде дорівнювати його кількості дифундуючому від фронту кристалізації через примежовий шар завтовшки δ в об'єм рідкої фази.

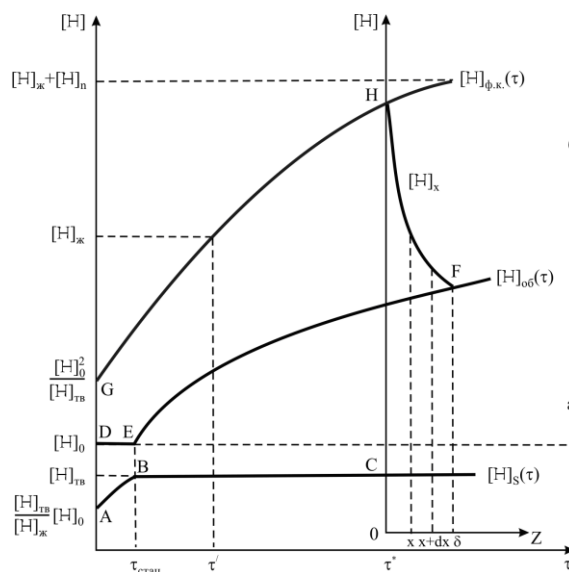


Рисунок 1. Перерозподіл водню між рідкою і твердою фазами при кристалізації вторинних алюмінієвих сплавів: а - розподіл водню в твердій фазі; б - розподіл водню в рідкій фазі; ABC - зміна вмісту водню в твердій фазі; DEF - зміна вмісту водню в об'ємі розплаву; GH - зміна вмісту водню в розплаві, прилеглому до фронту кристалізації; HF - зміна локальної концентрації водню на відстані x від фронту кристалізації; $\tau_{стац}$ - час, який пройшов від початку кристалізації до встановлення стаціонарного розподілу на фронті кристалізації.

Товщину затверділого шару, утвореного до встановлення стаціонарного розподілу на фронті кристалізації і відповідній ділянці DE на рис. 1, б можна визначити за формулою:

$$y = \frac{D_H}{\kappa U_{кр}}, \quad (1)$$

де y - товщина затверділого шару, см;
 D_H - коефіцієнт дифузії водню в рідкій фазі, $\text{см}^2/\text{с}$;
 κ - ефективний коефіцієнт розподілу водню;
 $U_{кр}$ - лінійна швидкість кристалізації, $\text{см}/\text{с}$.

$$[H]_{(x)} = [H]_{об} \left[1 + \frac{1 - \kappa_0}{\kappa_0} \exp\left(-\frac{U_{кр}}{D_H} x\right) \right], \quad (3)$$

де $[H]_{(x)}$ - локальна концентрація водню в розплаві в межах дифузного шару на відстані x від фронту кристалізації, мас. %;

$[H]_{об}$ - поточна концентрація водню в об'ємі розплаву, мас. %;

$(1 - \kappa_0)$ - коефіцієнт сегрегації.

У реальних умовах при затвердінні відливки, тією чи іншою мірою завжди існує конвективне перемішування не затверділого розплаву. Тому застосування рівняння (3) для опису перерозподілення водню між фазами при нормальній кристалізації буде приводити до вагомих огріхів, котрі ви-

$$[H]_{(x)} = [H]_{об} \left[1 + \frac{1 - \kappa}{\kappa} \exp\left(-\frac{U_{кр}}{D_H} x\right) \right] \quad (4)$$

Рівняння (4) при умові $x = 0$ перетворюється у вираз для визначення концентрації водню в розплаві на фронті кристалізації (крива GH на рис. 1, б):

$$[H]_{ф.к.} = \frac{[H]_{об}}{\kappa}, \quad (5)$$

де $[H]_{ф.к.}$ - вміст водню в розплаві на фронті кристалізації, мас. %.

Як видно з рівнянь (4) і (5), для визначення локальної концентрації водню в примезовому дифузному шарі, насиченому воднем, і його вмісту на міжфазній межі необхідно знати поточне значення концентрації водню в об'ємі розплаву і ефективного коефіцієнта розподілу водню.

У випадку алюмінію і його сплавів, розрахунок ефективного коефіцієнта розподілу водню значно спрощується, так як $[H]_0 > [H]_{ме}$ і тому при кристалізації відливки концентрація водню в твердій фазі ($[H]_s$) практично відразу стає постійною і рівною його розчинності в твердому металі $[H]_{ме}$. У цих умовах ефективний коефіцієнт розподілу водню залежить від одної змінної:

При звичайних швидкостях кристалізації ця величина рідко перевищує 0,1 мм. Накопичення надлишкових атомів водню в дифузійному шарі визначається швидкістю переміщення фронту кристалізації, у той час як швидкість їх відведення в об'єм рідкого металу залежить від коефіцієнта його дифузії. Для стаціонарного розподілу водню можна записати:

$$D_H \left(\frac{\partial^2 [H]}{\partial x^2} \right) + U_{кр} \left(\frac{\partial [H]}{\partial x} \right) = 0 \quad (2)$$

Рішення цього рівняння для плоского фронту кристалізації при відсутності конвективного переміщення розплаву отримано Тилером [6]:

ключуються, якщо замінити в ньому рівноважний коефіцієнт розподілу водню на його ефективне значення κ [7].

Отже, при затвердінні відливки з алюмінію і його сплавів розподілення водню в дифузному шарі має описуватися рівнянням:

$$\kappa = \frac{[H]_{ме}}{[H]_{об}} \quad (6)$$

Отже, для розрахунку за рівнянням (6) необхідно знати, як змінюється концентрація водню в об'ємі розплаву по мірі затвердіння відливки (крива EF, рис. 1, б).

Якщо при кристалізації вторинних алюмінієвих сплавів не відбувається виділення газових бульбашок, тоді, нехтуючи надлишком водню в дифузному шарі і його недоліком в зовнішній кірці відливки, враховуючи їх дуже малу товщину і те, що ці величини практично компенсують одна одну, можна записати балансове рівняння для перерозподілу водню:

$$\chi [H]_{ме} + (1 - \chi) [H]_{об} = [H]_0 \quad (7)$$

де χ - частка металу, що закристалізувався.

Звідси

$$[H]_{об} = \frac{[H]_0 - \chi [H]_{ме}}{1 - \chi} \quad (8)$$

Вираз (8) дозволяє легко розраховувати, як змінюється концентрація водню в об'ємі розплаву по мірі затвердіння відливки.

На основі рівнянь (6) і (8) можна отримати формулу для розрахунку поточного ефективного ко-

ефіцієнта розподілення водню при кристалізації відливки із вторинних алюмінієвих сплавів, яка складає в початковому стані водню більше його розчинності в твердому металі:

$$\kappa = \frac{[H]_{мс}}{[H]_{об}} = \frac{[H]_{мс}(1-\chi)}{[H]_0 - \chi[H]_{мс}} \quad (9)$$

Підставляючи у рівняння (5) вираз (8) і (9), можна отримати формулу для розрахунку поточної концентрації водню на міжфазовій межі в процесі затвердіння (крива GH, рис. 1, б):

$$[H]_{ф.к.} = \frac{([H]_0 - \chi[H]_{мс})^2}{(1-\chi)^2[H]_{мс}} \quad (10)$$

Обговорення результатів. Як виходить із рівнянь (5), (8) – (10), по мірі затвердіння відливки ефективний коефіцієнт розподілення водню буде зменшуватися, а концентрація водню в об'ємі розплаву і на фронті кристалізації збільшуватися, причому $[H]_{ф.к.}$ збільшується пропорційно квадрату зміни $[H]_{об}$.

Для повного аналізу поведінки водню на фронті кристалізації при затвердінні відливок із вторинних алюмінієвих сплавів, необхідно знати ще три важливі величини: товщину дифузного, збагаченого воднем шару (δ), коефіцієнт масоперенесення водню (β) і критерій Стентона (St).

Товщина дифузного шару показує розміри концентрованого ущільнення $[H]_{(x)}$ в розплаві на фронті кристалізації, описаного рівняннями (3) і (4), (див. рис. 1). А коефіцієнт масоперенесення

$$\kappa = \frac{\kappa_0}{\kappa_0 + (1-\kappa_0)\exp(-v_{кр} \delta / D_H)} \quad (14)$$

Якщо порівняти вирази (13) і (14) видно, що критерій Стентона представляє собою величину зворотну безмірній (нормалізованій) швидкості росту із формули БПС. Тоді, підставляючи рівняння (13) в (14), урахувавши (6) і те, що $\kappa_0 = [H]_{мс} / [H]_{жс}$, маємо:

$$St = \frac{1}{\ln\left(\frac{1-\kappa_0}{\kappa_0/\kappa - \kappa_0}\right)} = \frac{1}{\ln\left(\frac{[H]_{жс} - [H]_{мс}}{[H]_{об} - [H]_{мс}}\right)} \quad (15)$$

Підставляючи у вираз (15) рівняння (8), отримуємо кінцеву формулу для визначення критерію Стентона у будь-який момент часу затвердіння відливки, якщо не проходить виділення водню в газів бульбашки:

$$St = \frac{1}{\ln\left((1-\chi) \frac{[H]_{жс} - [H]_{мс}}{[H]_0 - [H]_{мс}}\right)} \quad (16)$$

На основі виразу (16) можна встановити наступну закономірність: чим більша частка закристалізованого металу, тим більший критерій Стентона. При цьому на початку затвердіння, коли частка закристалізованого металу мала, критерій Стентона

характеризує лінійну швидкість відводу водню від міжфазної межі вглиб розплаву:

$$\beta = \frac{D_H}{\delta} \quad (11)$$

Знаючи β , можна визначити як швидко змінюється концентрація водню на фронті кристалізації через дифузний потік, який відводить водень углиб розплаву:

$$\frac{d[H]}{d\tau} = \beta \frac{S_{ф.к.}}{V} ([H]_{ф.к.} - [H]_{об}), \quad (12)$$

де $S_{ф.к.}$ - поверхня фронту кристалізації, $см^2$;

V - об'єм розплаву, $см^3$.

Критерій Стентона показує, наскільки відведення водню випереджає фронт кристалізації, який рухається в тому ж напрямку:

$$St = \frac{\beta}{v_{кр}} = \frac{D_H}{\delta v_{кр}} \quad (13)$$

Очевидно, якщо $St > 1$, то водень встигає піти в маточний розчин і межа фаз буде при своєму русі вглиб розплаву відтіснати водень. Якщо $St < 1$, то рух фронту кристалізації випереджає відвід водню і він насичує рідку фазу, що прилягає до фронту затвердіння.

Коефіцієнт масоперенесення і критерій Стентона є функціями товщини дифузного шару, котра змінюється в процесі кристалізації, і для них за рівняннями (11) і (13) необхідно уміти визначати δ на будь-якій стадії затвердіння. Для цього розрахунку використовуємо теорію Бартона-Прима-Сліхтера (БПС) [5], у відповідності з якою ефективний коефіцієнт розподілення водню можна визначити наступним чином:

дливки, якщо не проходить виділення водню в газів бульбашки:

для водню буде менше одиниці і тому в примезовому дифузному шарі створюється градієнт концентрації водню, описаний рівняннями (3) і (4). Потім при збільшенні χ критерій Стентона переви-

щує одиницю і водень починає дифундувати вглиб розплаву.

Тепер з рівнянь (11), (13) і (16) отримаємо формули для розрахунку поточного значення коефі-

$$\beta = v_{кр} St = \frac{v_{кр}}{\ln\left((1-\chi) \frac{[H]_{жс} - [H]_{мс}}{[H]_0 - [H]_{мс}}\right)} \quad (17)$$

$$\delta = \frac{D_H}{\beta} = \frac{D_H}{v_{кр}} \ln\left((1-\chi) \frac{[H]_{жс} - [H]_{мс}}{[H]_0 - [H]_{мс}}\right) \quad (18)$$

На початку газоутворення, увесь надлишковий водень, який виділився при затвердінні, видаляється з розплаву на фронті кристалізації в газові бульбашки, тому дифузійний потік, який відводить водень углиб рідкої фази припиняється. Таким чином, з рівнянь (12) і (13) виходить, що при газовиділенні коефіцієнт масоперенесення і критерій Стентона стають рівними 0.

На закінчення потрібно відзначити ще один перерозподіл водню, викликаний градієнтом концен-

трацій від $\frac{[H]_{мс}}{[H]_{жс}}[H]_0$ до $[H]_{мс}$ у зовнішній кірці

відливки. Ураховуючи, що в приповерхньому, збіденому воднем, шарі під час затвердіння зберігається відносно висока температура і що його товщина дуже мала (менше 0,1 мм), то до кінця кристалізації за рахунок дифузії водню і постійного його надлишку в розплаві, який прилягає до міжфазної межі концентрація водню в твердій фазі має

цієнта масоперенесення водню і товщини прилежового дифузного шару, насиченого воднем:

вирівнятись і стати рівною $[H]_{мс}$. Беручи до уваги, що коефіцієнт дифузії водню в твердому алюмінії набагато менший, ніж в рідкій фазі, тому при розгляді процесів перерозподілу водню на фронті кристалізації ми нехтували дифузійним потоком в твердій фазі.

Висновки. Отримані вирази для розрахунку поточних значень в процесі затвердіння концентрацій водню в прилежовому дифузійному шарі, на фронті кристалізації, в об'ємі розплаву, який залишився, ефективного коефіцієнта розподілу водню, товщини прилежового дифузного шару, коефіцієнта масоперенесення водню, критерію Стентона.

Результати роботи можна застосовувати на практиці з метою оптимізації технологічного процесу і більш ефективного використання дороговартісного обладнання для отримання якісних відливок із вторинних алюмінієвих сплавів.

Reference

1. Zhang, Q. Microporosity formation and dendrite growth during solidification of aluminum alloys: Modeling and experiment / Q. Zhang, D. Sun, S. Pan, M. Zhu // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2020. – vol.146, January. - DOI 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2019.118838.
2. Karagadde, S. A comparison of time-scales governing the interaction and growth of hydrogen bubbles with a solidifying front / S. Karagadde, P. Dutta // International Communications in Heat and Mass Transfer. – 2016. - vol. 79. – P. 16 – 20. – DOI 10.1016/j.icheatmasstransfer.2016.10.014.
3. Zhao, L. Degassing of aluminum alloys during re-melting / L. Zhao, Y. Pan, H. Liao, Q. Wang // Materials Letters. – 2012. - vol. 66, release 1. – P. 328 – 331. – DOI 10.1016/j.matlet.2011.09.012.
4. Abramov, V.O. Pores-free aluminium alloy by efficient degassing ultrasonic treatments / V.O. Abramov, A.V. Abramova, V.M. Bayazitov et al. // Applied Acoustics. – 2021. - vol. 184. – DOI 10.1016/j.apacoust.2021.108343.
5. Lee, P.D. Modeling microporosity in aluminum-silicon alloys: A review / P.D. Lee, A. Chirazi, D. See // Journal of Light Metals. – 2001. - vol.1, release 1. – P. 15 - 30. - DOI 10.1016/S1471-5317(00)00003-1.
6. Han, Q. Hydrogen evolution during directional solidification and its effect on porosity formation in aluminum alloys / Q. Han, S. Viswanathan // Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science. – 2002. - vol.33, release 7. – P. 2067 – 2072. – DOI 10.1007/s11661-002-0038-0.
7. Liu, Y. Investigation on the formation of microporosity in aluminum alloys / Y. Liu, W. Jie, Z. Gao, Y. Zheng // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. - vol. 629. – P. 221 – 229. – DOI 10.1016/j.jallcom.2015.01.009.

Отримано/Received: 15.02.2021